

09/857382

PCT/JP 99/06675

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

30.11.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 8 年 1 2 月 3 日

REC'D 28 JAN 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 4 3 6 8 8 号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

東陶機器株式会社
日本板硝子株式会社

Best Available Copy

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 1 月 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 9 1 5 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 98P257

【提出日】 平成10年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 3/30

【発明の名称】 親水性部材

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 田中 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 荻野 悦男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 森 健次

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 平田 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】 000010087

【氏名又は名称】 東陶機器株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085257

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 有

【選任した代理人】

【識別番号】 230100631

【弁護士】

【氏名又は名称】 稲元 富保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038807

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503003

【包括委任状番号】 9002119

【包括委任状番号】 9600424

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 親水性部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して酸化錫層が形成され、この酸化錫層の表面にオーバーコート層が形成された親水性部材であって、前記オーバーコート層は酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化チタンから選択される少なくとも1種からなり、且つ最表面の表面平均粗さ（Ra）が1.5～80nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項2】 請求項1に記載の親水性部材において、前記酸化錫はルチル型の結晶構造を有することを特徴とする親水性部材。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の親水性部材において、前記酸化錫の表面平均粗さ（Ra）を1.5～80nmとすることで、最表面の表面平均粗さ（Ra）を1.5～80nmとしたことを特徴とする親水性部材。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の親水性部材において、前記酸化錫層の厚さが10～800nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の親水性部材において、前記オーバーコート層の厚さが0.1～100nmであることを特徴とする親水性部材。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の親水性部材において、前記アルカリ遮断用の下地膜の屈折率が、基材の屈折率と酸化錫の屈折率との中間値であることを特徴とする親水性部材。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の親水性部材において、前記下地膜が酸化錫と酸化珪素の積層体であることを特徴とする親水性部材。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の親水性部材において、前記基材は酸化珪素を主成分とするガラスであることを特徴とする親水性部材。

【請求項 9】 請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の親水性部材において、この親水性部材は基材裏面、基材と酸化錫層の間または下地膜と酸化錫層の間に金属薄膜を形成したミラーであることを特徴とする親水性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は親水性のうち特に親水回復性に優れた親水性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラス等の基材表面を親水性にして防曇性を持たせる先行技術として、特開平 9-278431 号公報、特開平 9-295363 号公報、特開平 10-36144 号公報、特開平 10-231146 号公報が知られている。

特開平 9-278431 号公報には、基板表面にポリビニルアルコール等の親水性膜を形成するとともに、この親水性膜の表面平均粗さを $0.5 \sim 500 \text{ nm}$ としたことが開示されている。

特開平 9-295363 号公報には、基材の表面に酸化チタン膜や酸化錫膜を形成するとともに、酸化チタン膜や酸化錫膜の表面平均粗さを $1 \mu\text{m}$ 以上としたことが開示されている。

特開平 10-36144 号公報には、ガラス基板の表面に酸化チタン (TiO_2) 等の光触媒膜を形成し、この光触媒膜の表面に酸化珪素 (SiO_2) 等の多孔質無機酸化膜を形成することが開示されている。

特開平 10-231146 号公報には、ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜および光触媒膜を形成するとともに、光触媒膜の表面平均粗さを $1.5 \sim 800 \text{ nm}$ にすることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上述した何れの先行技術も基材の表面に親水性膜を形成するとともに、その表面を微細な粗面とすることで親水性を更に向上するものであるが、基材の表面が汚れた場合、洗剤で表面を洗浄すると、その後の親水性の回復が遅い欠点がある

例えば、自動車用の窓ガラスや洗面台に備え付けたミラー等は表面が汚れやすいので、頻繁に洗剤で洗浄を行う。しかしながら、洗浄後の親水性の回復が遅れると、表面に微細な水滴が付着しやすく防曇効果が薄れてしまう。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明に係る親水性部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して酸化錫層を形成し、この酸化錫層の表面にオーバーコート層を形成した構成とし、前記オーバーコート層は酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化チタンから選択される少なくとも1種とし、且つ最表面の表面平均粗さ(Ra)を1.5~80nmとした。

【0005】

基材の表面に酸化錫層(SnO_2)のみを形成し、この酸化錫層(SnO_2)の表面を粗面とした場合には、先行技術(特開平9-295363号公報)にも記載されるように親水性は発揮される。しかしながら、一旦浴用石鹼で表面を洗浄すると、水との接触角は $70^\circ \sim 80^\circ$ になってしまう。

一方、上記の酸化錫層(SnO_2)の表面に酸化珪素膜(SiO_2)などを薄く形成すると、洗浄後の水との接触角は 10° 未満になる。

これは、表面極性的に酸化錫層(SnO_2)と酸化珪素膜(SiO_2)とが対極にあり、浴用石鹼は陰イオン系なので、洗浄後に超親水性を呈すると考えられる。

【0006】

前記酸化錫膜(SnO_2)はルチル型の結晶構造を有することが好ましい。また、酸化錫膜(SnO_2)の表面平均粗さ(Ra)を1.5~80nmとすることにより、この凹凸を最表面に転写することで、最表面の表面平均粗さ(Ra)を1.5~80nmとすることが可能である。

前記の表面平均粗さ(Ra)が1.5nmより小さくても80nmより大きくても、親水性能の長期安定性が低く好ましくない。

【0007】

また、前記酸化錫層 (SnO_2) の厚さとしては $10 \sim 800 \text{ nm}$ が好ましく、酸化珪素膜 (SiO_2) 等のオーバーコート層の厚さとしては $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましい。

酸化錫の厚さがこれより小さいか或いは大きいと、所望の凹凸を得ることができない。即ち、酸化珪素膜の厚さがこれより小さいと均一な被膜にならず、これより大きいと表面の凹凸間隔が大きくなってしまい好ましくない。

【0008】

また、前記アルカリ遮断用の下地膜としては、一般に用いられる酸化珪素を主成分とする膜が好適である。また、必要に応じて P (リン), B (ホウ素) 等の添加物を加えたり、酸化錫などとの複合酸化物としてもよい。

尚、前記アルカリ遮断用の下地膜は、公知の方法で形成できる。例えば、ソルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレー法、CVD法などが例示できる。

また、前記アルカリ遮断用の下地膜は、 10 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。厚みが 10 nm より薄いとアルカリ遮断効果が十分でなく、また 300 nm より厚いと膜による干渉色が顕著に認められるようになり、ガラス板の光学特性を制御し難くなるので好ましくない。

【0009】

また、前記基材としては酸化珪素 (SiO_2) を主成分とするガラスが適当であり、更に本発明に係る親水性部材としては、例えば、ミラーに応用することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。ここで、図 1 (a) 及び (b) はそれぞれ本発明に係る親水性部材の拡大断面図である。

(a) に示す実施例にあっては、親水性部材は基材としてのガラス板 1 の表面に酸化錫 (SnO_2) 膜 2 を形成し、この酸化錫膜 (SnO_2) 2 の表面にオーバーコート層として酸化珪素 (SiO_2) 膜 3 を形成している。

(b) に示す実施例にあっては、ガラス板 1 と酸化錫膜 (SnO_2) 2 の間に、ガラス板 1 から Na などのアルカリが浸出するのを防止する下地膜 4 を介在させている。

【0011】

ガラス板 1 としては SiO_2 を主成分としたソーダガラスとし、酸化錫膜 (SnO_2) 2 は、例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレーコート法、CVD 法、スパッタリング法等、従来公知の方法にて形成され、その厚みは $10 \sim 800 \text{ nm}$ で、表面の表面平均粗さ (R_a) は $1.5 \sim 80 \text{ nm}$ になっている。また、酸化錫膜 (SnO_2) 2 はルチル型の結晶構造となっている。

【0012】

一方、酸化珪素 (SiO_2) 膜 3 は、例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレーコート法、CVD 法、スパッタリング法等、従来公知の方法にて形成され、その厚みは $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ とされている。そして、酸化珪素 (SiO_2) 膜 3 は前記酸化錫膜 (SnO_2) 2 の上に形成されるので、酸化錫膜 (SnO_2) 2 の凹凸がそのまま転写され、酸化珪素 (SiO_2) 膜 3 の表面の表面平均粗さ (R_a) も $1.5 \sim 80 \text{ nm}$ になっている。

また、凹凸の平均間隔 (S_m) については、 $4 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にするのが適当である。平均間隔 (S_m) が 4 nm より小さくても 300 nm より大きくても親水性の長期安定性が低く好ましくない。凹凸の平均間隔 (S_m) の更に好ましい範囲は $5 \sim 150 \text{ nm}$ である。この範囲で親水性の長期安定性がさらに良好である。

【0013】

このように、表面に微細な凹凸を形成することで、親水性表面は更に親水性が向上する。

即ち、表面に微細な凹凸を形成することで表面積が r 倍になった場合には、平滑表面の時の水との接触角を θ 、凹凸を形成した時の水との接触角を θ' とすると、Wenzel の式から、 $\cos \theta' = r \cos \theta$ ($90^\circ > \theta > \theta'$) が成り立つ。

例えば、平滑表面の時の水に対する接触角が 30° の部材の表面に、凹凸を形成して表面積を 1.1 倍にすると、上式から、 $\cos \theta' = 1.1 \cos 30^\circ = 0.935$ となり、これから $\theta' = 17.7^\circ$ となる。同様にして、表面積を 1.15 倍にすると、 θ' は 5.2° になる。

尚、 θ が 90° 以上の場合、つまり表面が疎水性（撥水性）の場合には、表面積が大きくなると、 θ' も大きくなる。

即ち、表面に微細な凹凸を形成することで、親水性表面は益々親水性になり、疎水性表面は益々疎水性になる。

【0014】

一方、アルカリ遮断を目的とした下地膜 4 としては、酸化珪素を主成分とする薄膜や酸化珪素と酸化錫からなる複合酸化物膜、炭素を含む酸化珪素の膜、或いは酸化錫を主成分とする膜と酸化珪素を主成分とする膜を積層した膜等を用いる。

例えば、酸化珪素と酸化錫からなる複合酸化物膜や炭素を含む酸化珪素の膜は、その屈折率がガラス板 1 の屈折率と酸化錫膜 2 の屈折率の中間となり、より好ましい外観を得ることができる。即ち、中間の屈折率を有する下地膜とすることで、酸化錫膜の膜厚のばらつきから生じる干渉色変化（色むら）を抑制することができる。

また、下地膜を酸化錫／酸化珪素の積層体にしても、同様の効果を得ることができる。

【0015】

尚、上記した構成の親水性部材にミラーに適用する場合には、ガラス板 1 の裏面またはガラス板 1 と下地膜 4 の間、或いは下地膜がない場合にはガラス板 1 と酸化錫膜 (SnO_2) 2 の間の何れかに、例えば銀のような金属の薄膜を形成する。

【0016】

以下の（表 1）及び（表 2）は本発明に係る親水性部材と比較例について、洗剤による洗浄後の水との接触角の変化を比較したものである。

【0017】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
平均表面粗さ(nm)		23	1.5	15	42	80	20
接 触 角 の 変 化 (°)	洗浄直後	3.0	5.0	4.0	5.0	10.0	4.0
	2時間後	4.0	10.0	6.0	6.0	12.0	6.0
	200時間後	10.0	25.0	15.0	13.0	16.0	14.0
下地膜組成		—	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SnO ₂ /SiO ₂	SiO ₂
下地膜厚(nm)		—	20	20	20	25/25	20
SnO ₂ 膜厚(nm)		350	20	250	600	800	300
オーバーコート膜厚(nm)		20	20	50	20	50	50
備考							

【0018】

【表2】

		比較例*				
		1	2	3	4	5
平均表面粗さ(nm)		100	26	0.1以下	20	23
接 触 角 の 変 化 (°)	洗浄直後	57.0	14.0	18.0	70.0	78.0
	2時間後	65.0	18.0	20.0	70.0	79.0
	200時間後	68.0	32.0	41.0	73.0	80.0
下地膜組成		SnO ₂ /SiO ₂	---	---	---	---
下地膜厚(nm)		25/25	---	---	---	---
SnO ₂ 膜厚(nm)		1000	---	---	60	150
オーバーコート膜厚(nm)		---	---	---	---	---
備考		* 比較例2: エッチングにより表面に微細な凹凸を形成したガラス板 比較例3: 通常ガラス板 比較例4: 表面に酸化錫膜(SnO ₂)を施したガラス板 比較例5: 表面に酸化錫膜(SnO ₂)を施したガラス板				

【0019】

(表1) から明らかなように、本発明に係る親水性部材は、洗浄直後から水との接触角が10°以下となり、且つ長期間に亘って親水性が持続することが分る。

これに対し、(表2) から明らかなように、通常ガラス板(比較例3)は洗浄直後の水との接触角は10°前後であるが、時間の経過とともに徐々に接触角が大きくなる。これは表面の凹凸が小さく($Ra \leq 0.1 \text{ nm}$)、親水持続性が確保されていないためと考えられる。また、エッチングにより表面に微細な凹凸を形成したガラス板(比較例2)も洗浄直後の水との接触角は10°前後であるが、時間の経過とともに徐々に接触角が大きくなる。これは、表面の凹凸に比べて凹凸の間隔が小さ過ぎるため耐久性が悪く、同時に親水維持性能も低下しているためと推定される。

また、酸化錫 (SnO_2) 膜の厚さを本発明の範囲を超えて厚く形成した場合 (比較例 1) は、膜表面の凹凸の間隔が大きくなってしまうため ($S_m > 300 \text{ nm}$)、酸化珪素 (SiO_2) 膜の凹凸間隔も大きくなり、これにより親水維持性能は確保できない。更に、ガラス板に酸化錫 (SnO_2) 膜のみを形成した場合 (比較例 4 及び比較例 5) には、酸化錫 (SnO_2) 膜の厚さに関係なく、洗浄直後から水との接触角は 70° 以上で親水性を呈さない。これは表面形状に拘らず、酸化錫 (SnO_2) 膜自体の性質によるものと考えられる。

【0020】

実施例 6 は、裏面に銀引きを施したガラス板の表面に実施例 3 と同一構成の膜を形成したミラーである。このミラー表面は、呼気を吹きかけても全く曇りを生じず、また洗浄直後から水との接触角が 10° 以下となり、且つ長期に亘って親水性を持続している。従って、実施例 6 のミラーは親水性が高く、良好な親水維持性を有しているといえる。

【0021】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明によれば、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して酸化錫層 (SnO_2) を形成し、この酸化錫層の表面に酸化珪素膜 (SiO_2) などのオーバーコート層を形成し、且つ最表面の表面平均粗さ (R_a) を $1.5 \sim 80 \text{ nm}$ としたので、洗浄後の親水性の回復が極めて短時間のうちになされ、しかも回復した親水性の持続効果が高い。

したがって、ミラー、自動車用窓ガラス、建築用防曇防汚ガラス、眼鏡、レンズ等に有効に適用される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

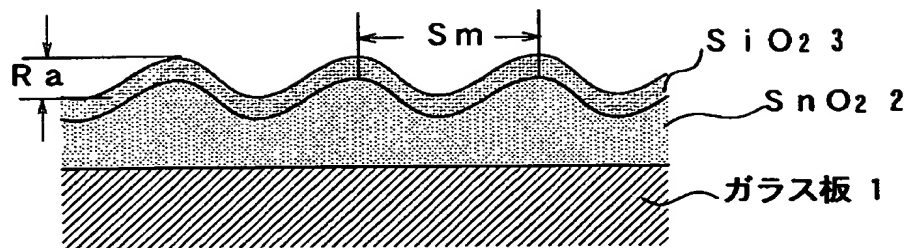
(a) 及び (b) はそれぞれ本発明に係る親水性部材の拡大断面図。

【符号の説明】

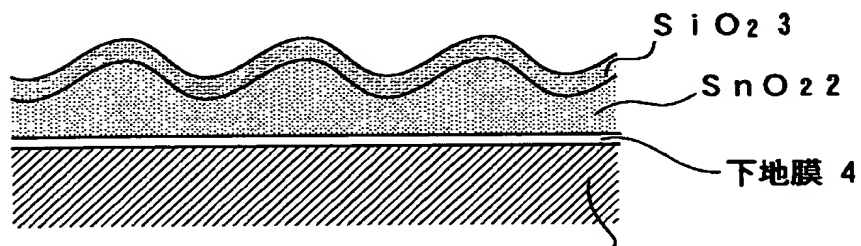
1…ガラス板、2…酸化錫 (SnO_2) 膜、3…酸化珪素 (SiO_2) 膜、4…下地膜。

【書類名】 図面

【図 1】



(a)



(b)

ガラス板 1

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 洗浄後の親水性の回復が極めて短時間のうちになされ、しかも回復した親水性の持続効果が高い親水性部材を提供する。

【解決手段】 基材としてのガラス板1の表面に酸化錫(SnO_2)膜2を形成し、この酸化錫膜(SnO_2)2の表面にオーバーコート層として酸化珪素(SiO_2)膜3を形成している。ガラス板1としては SiO_2 を主成分としたソーダガラスとし、酸化錫膜(SnO_2)2は例えばCVD法にて形成され、その厚みは10～800nmで、表面の表面平均粗さ(Ra)は1.5～80nmになっている。

また、酸化珪素(SiO_2)膜3はスパッタリングにて形成され、その厚みは0.1～100nmとされている。そして、酸化珪素(SiO_2)膜3は前記酸化錫膜(SnO_2)2の上に形成されるので、酸化錫膜(SnO_2)2の凹凸がそのまま転写され、酸化珪素(SiO_2)膜3の表面の表面平均粗さ(Ra)も1.5～80nmになっている。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000010087]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
氏 名	東陶機器株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
氏 名	日本板硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)